

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-222130

(43)Date of publication of application : 31.08.1993

(51)Int.Cl.

C08F214/26
C08J 3/24
C08J 5/00
// C08L 27:18

(21)Application number : 03-053717

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 27.02.1991

(72)Inventor : CARLSON DANA P

(30)Priority

Priority number : 90 488094 Priority date : 01.03.1990 Priority country : US

(54) FLUOROELASTOMER AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a base-resistant fluoroelastomeric copolymer of tetrafluoroethylene with improved processability which can easily be crosslinked with a peroxide without using an expensive curable monomer or a preliminary treatment step.

CONSTITUTION: A base-resistant, peroxide-curable fluoroelastomer with improved processability comprises a polymeric chain having tetrafluoroethylene as a comonomer copolymerized with monomer units selected from the group of (a) propylene, (b) propylene and vinylidene fluoride and (c) a 2-3C hydrocarbon olefin and one or more perfluoro(alkyl vinyl ethers), the polymeric chains having terminal iodo-groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3103386

[Date of registration] 25.08.2000

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] This invention relates to the Fluor elastic body based on the tetrafluoroethylene copolymer which has resistance in the attack of a base.

[0002] The copolymer with tetrafluoroethylene is such a commercial high ingredient that has chemical, thermal, and oxidation-stability and that was known well that it is unusual the Fluor elastic body copolymer based on fluoridation vinylidene, for example, a hexa FURUORU propylene, and at any time. this uses diamine -- or a bridge is easily constructed by combining a polyhydroxy compound with a interphase migration agent, for example, the fourth class ammonium, or phosphonium salt, and a metal hydroxide. To the attack of an element base, since the fluoridation vinylidene content polymer is sensitive, as for these bridge formation processes, it runs. However, the sensitivity which receives the attack of this base restricts the usefulness of such a Fluor elastic body to the application which does not need basicity-proof [quantity]. The Fluor elastic body which can be hardened with a peroxide and the peroxide based on the fluoridation vinylidene also containing the hardening point monomer which reacts so that it may be similarly described by U.S. Pat. No. 4,035,565 of APOSEKA - (Apotheker) and KURUSHITSUKU (Krusic) reacts to an alkali similarly. Basicity-proof [data] is required, for example, the application of many like an internal combustion engine's O ring using an offensive oil, the sealant of a shaft, and the application of an oil well exists.

[0003] The Fluor elastic body which can be hardened with a peroxide by the basicity-proof of the special object based on tetrafluoroethylene, excluding fluoridation vinylidene at all (or it is only small quantity even if it exists) was developed to these applications. Since such a Fluor elastic body produces radical reaction nature, it needs either of the processings before installation of a special hardening point monomer, or hardening by the peroxide. That is, although the copolymer of tetrafluoroethylene and a propylene is well-known, in order to make hardening by the peroxide easy, the hardening point (U.S. Pat. No. 3,467,635) or heat treatment (U.S. Pat. No. 4,148,982) which produces partial saturation is needed, and processing is often difficult. The random polymer of tetrafluoroethylene, ethylene, par Fluor ARUKIRUPA-Fluor vinyl ether, and a hardening point monomer is described by U.S. Pat. No. 4,694,045. U.S. Pat. No. 3,859,259 and JP,60-19325,B have described the copolymer of the tetrafluoroethylene with which the polymer which the reactivity over a base mentioned above,

and by which high fluorination was carried out also contains a fluorination vinylidene comonomer by low concentration (5-30-mol %) so that seriously, and a propylene. In order to promote the hardenability by the peroxide, this polymer needs to be heat-treated [of eye ****] (U.S. Pat. No. 4,243,770).

[0004] TATEMOTO's and others (Tatemoto) U.S. Pat. No. 4,243,770 has described the manufacturing method of the Fluor elastic body of the fluorination vinylidene content manufactured by emulsification copolymerization under existence of the chain transfer agent which has Formula RIn (the inside R of a formula is par full ORUKA-Bonn of carbon numbers 1-8 or KURORUFURUORUKA-Bonn residue, and n is 1 or 2). As for this polymer, a peroxide and bridge formation can construct a bridge over one side or ends of a polymer molecule by the agent including an iodine radical.

[0005] The object of this invention is offering the manufacturing method by which the basicity-proof Fluor elastic body copolymer of the tetrafluoroethylene over which a bridge's is easily constructed with a peroxide without having the improved workability and using an expensive hardening point monomer or a conditioning process was offered, and this copolymer's was improved.

[0006] According to this invention, the tetrafluoroethylene (TFE) as a comonomer (a) Concentration of tetrafluoroethylene is made into 45 - 70-mol %. Propylene, (b) The mole ratio of TFE / propylene / VF2 is set to 5-65/40 / 5-40. A propylene and fluorination vinylidene (VF2), [5-40] And one sort which sets the mole ratio of TFE / olefin / ether to 32-60/40 / 20-40, and has C2 - 3 hydrocarbon olefin, and formula $CF_2=CF(O(CF_2)_nCF_3)$ (however, n 0-5) or vinyl ether beyond it, [10-40] since -- it comes to contain the polymer chain which copolymerizes with the monomeric unit chosen from the becoming group, and it has -- However, it is a formula RI 2 (among a formula) in the emulsion polymerization according [this copolymer chain] to a radical catalyst. R is the alkylene group of a carbon number 3, saturation par full ORUKA-Bonn beyond it, or KURORUPA-full ORUKA-Bonn. It has the end iodine radical on which at least three carbon atoms are isolated from the compound which isolates an iodine radical.; this polymerization And about 1.7 or more MPas, About 25-100 degrees C of Fluor elastic bodies which can construct a bridge with the peroxide of basicity-proof which has the amount body pressure of single of about 2.0 or more MPas and the improved workability which is performed to the bottom of a semi- batch process polymerization condition in the temperature of about 70-90 degrees C are offered preferably.

[0007] The Fluor elastic body which can be hardened with the peroxide of basicity-proof of this invention consists of a chain which the iodine atom combined with the end carbon atom of a polymer chain. Therefore, such structures are acquired by performing a radical catalyst emulsion polymerization to the bottom of existence of the iodine content molecule RI 2 (R being a carbon number 3, saturation par full ORUKA-Bonn beyond it, or a KURORUPA-full ORUKA-Bonn alkylene group, and at least three carbon atoms existing between these iodine radicals among a formula) according to the conditions to describe. It concludes in the TEROMERI polymerization reaction which an iodine compound commits as a chain transfer agent under a radical polymerization condition, and an unstable iodine content chain end generates, and the alkyl residue of an iodine compound combines with the other end of a

polymer chain. Probably, the Fluor elastic body chain has the iodine radical at least at each end, when an iodine compound has two iodine radicals.

[0008] The iodine compound used is thoroughly introduced into the polymer molecule to generate. The iodine end polymer molecule obtained is a "living polymerization object" with which growth of a polymer moves to a chain from a chain as iodine moves forward and backward. Mw/Mn which contributes especially typically the polymer therefore manufactured by this approach to a desired working characteristic in extrusion and injection molding has two or less narrow molecular weight distribution.

[0009] 0.1 to 1.0% of the weight, preferably, the concentration of the iodine in a polymer will go into 0.1 - 0.5% of the weight of the range, and I will depend for it on the molecular weight of a copolymer product. the practical upper limit of the suitable polymer viscosity for processing with the about easy minimum of an iodine content -- moreover, it is equivalent to the minimum hardening condition that the property of the polymer which can be permitted is acquired. The upper limit of an iodine content is equivalent to the practical minimum of the polymer viscosity which a polymer can process on the success reverse side with typical elastic body processing equipment about. Moreover, the upper limit of an iodine content is equivalent also to the greatest hardening condition of giving the property of the vulcanizate which may be satisfied.

[0010] An iodine content compound 1, a 3-jaw dopa-Fluor-n-propane, 1, 4-jaw dopa-Fluor-n-butane, 1, a 3-diiodo-2-KURORUPA-Fluor-n-propane, 1, 5-diiodo -2, 4-JIKURORUPA-Fluor-n-pentane, 1, a 6-jaw dopa-Fluor-n-hexane, 1, 8-jaw dopa-Fluor-n-octane, Therefore for 1, a 12-jaw dopa-Fluor dodecane, 1, 16-jaw dopa-Fluor hexadecane, 1, 3-JI (yaw DOJIFURUORU methyl) par Fluor cyclobutane, and men of the same trade, it can illustrate at other well-known things. A suitable iodine content compound is 1 and 4-diiodo-n-par Fluor butane.

[0011] The new basicity-proof Fluor elastic bodies of this invention are tetrafluoroethylene and a copolymer of a comonomer of a certain kind which may be copolymerized. In one useful example, (a) Fluor elastic body is a copolymer of 45 - 70-mol % and the tetrafluoroethylene which it has at 45 - 60-mol % preferably, and a propylene about a tetrafluoroethylene unit.

[0012] In other examples, (b) Fluor elastic body includes the phase comparison 5-65 / 5 - 40/5 - 40-mol %, the tetrafluoroethylene which exists preferably at 30-60 / 20 - 35/10 - 35-mol % and a propylene, and the copolymerization unit of fluoridation vinylidene, respectively.

[0013] furthermore, a useful example -- setting -- (c) Fluor elastic body -- TFE32 - 60-mol % and ethylene, or the propylene units 10-40 -- desirable -- par Fluor (alkyl vinyl ether) unit [of 10 - 30 mol % and type $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)\text{nCF}_3$ (however, $\text{n}=0-5$)] 20 - 40-mol % -- I will contain 25 - 40-mol % preferably. Suitable par Fluor (alkyl vinyl ether) is par Fluor (methyl vinyl ether) mentioned as PMVE in this description. The reason is that this carries out a polymerization more easily and can manufacture the Fluor elastic body of the amount of macromolecules. Other typical par Fluor (alkyl vinyl ether) is indicated by U.S. Pat. No. 4,694,045 quoted as reference. In order to obtain the Fluor elastic body of low glass transition temperature, including the monomer which also contains par Fluor (alkoxy alkyl vinyl ether) in the small quantity to abbreviation mol% is meant with **** "par Fluor (alkyl vinyl ether)" which can use the par Fluor (alkoxy alkyl vinyl ether) unit to five-mol % instead of a par Fluor (alkyl vinyl ether) unit, therefore is used on these descriptions. Typical par Fluor (alkoxy alkyl vinyl ether)

with which ** of an alkoxy group and an alkyl group has carbon numbers 1-5 is indicated by U.S. Pat. No. 4,694,045, and this is quoted by this description as reference.

[0014] As for the polymer of this invention, the mole ratio of an iodide chain transfer agent and an initiator is manufactured using the emulsion-polymerization method of about 2 / 1 - 20/1, and the semi- batch process that is in the range of about 5 / 1 - 20/1 preferably. Although it is necessarily unnecessary, since the rate of polymerization is too low to commercial importance, a higher ratio is not practical. A lower ratio gives the polymer of the iodine end group which are to good vulcanization nature. Moreover, the low ratio of an iodide and an initiator gives the polymer of large molecular weight distribution, and brings about a poor working characteristic. I will depend for the amount of the iodide agent added by the polymerization on the amount of the polymer generated in a desired molecular weight list. In the case of the polymer of this invention, the iodine concentration in a polymer may change preferably about 0.1 to 1.0% of the weight in about 0.1 - 0.5% of the weight of the range. Although the amount of the polymer in aqueous dispersion liquid is changed and being dealt in it, it should be in the range of about 5 - 30% of solid-states (preferably 15 - 25%). A polymer is difficult to collect from dispersion liquid in below this amount. Above this suitable range, condensation in an autoclave takes place and it results in a heterogeneous polymer product. So, the amount of the iodide agent taught to an autoclave will be determined in consideration of these two things.

[0015] The initiator to the chain transfer polymerization of this invention is the same as what is used for the usual Fluor elastic body polymerization. These contain an azo compound in organic and an inorganic peroxide list. A typical initiator contains persulfate, percarbonate, fault ester, etc. A suitable initiator is ammonium persulfate (APS). APS is itself or can be used combining reducing agents, such as a sulfite. The amount of the initiator added by the polymerization is decided in the amount of the taught iodide agent, in order to maintain desired iodide / initiator ratio.

[0016] In the case of the emulsifier for this approach, the salt of a long-chain full ORUKA-Bonn acid is suitable. The typical full ORUKA-Bonn dispersant used by this approach is par Fluor octanoic-acid ammonium (FC-143, 3M company). It depends for the amount of the dispersant needed on the surface activity effectiveness of the agent to be used. When using FC-143, a suitable amount is 0.2% of range of an aqueous preparation object.

[0017] Polymerization temperature can be changed at about 25-100 degrees C depending on the property of the initiator to be used and the polymer to manufacture. However, in the case of an APS initiator, the temperature of 70-90 degrees C is suitable, and 80 degrees C is the most suitable. In some cases, higher temperature can be used, but the rearrangement (for example, rearrangement to the acid fluoride of par Fluor ARUKIRUPA-Fluor vinyl ether) of the side reaction, for example, ramification, which is not desirable, and a monomer may happen.

[0018] I will depend for polymerization pressure on the vapor pressure of the monomer needed in order to maintain the rate of polymerization at the time (at the time [Preferably] of about five to 15 g/l-) of about three to 30 g/l-. The time amount which cannot manufacture at all the polymer which has desired molecular weight below at a desired rate, or is needed becomes long too much practically. In being quicker than the rate of polymerization mentioned above, the coupling reaction which is not desirable occurs and it brings about large molecular

weight distribution and poor workability. The manufacture in the suitable temperature of 70-90 degrees C of the polymer of this invention needs the pressure beyond about 2.0 MPa(s) or it, before a desired rate of polymerization is obtained. The pressure of the range of 2.6-2.7MPa is suitable. In low polymerization temperature, the vapor pressure of the monomer which can be operated corresponds and is reduced to about 1.7 or more MPas. On the other hand, in the case of the polymer of this invention, if it was within limits which the ratio of temperature, and an iodide/initiator mentioned above, in the amount body pressure of single of 1.4MPa(s), and 80 degrees C, it was discovered that it can manufacture easily also by ***** or the pressure with the fluoridation vinylidene polymer lower than 1.4MPa(s) and it which a polymerization does not happen at all and does not contain a hydrocarbon monomer on the other hand, for example.

[0019] Being able to add a full ORUKA-Bonn solvent into emulsion-polymerization mixture, this reduces some pressures needed in order to perform a polymerization reaction. For example, 1, 1, 2-Tori Krol who are added by polymer mixture by about 10 - 20% of the weight of the aquosity preparation object - 1, 2, and 2-Tori Fluor ethane (F-113) reduces some vapor pressure of the mixture of about 0.6 to 0.7 MPa in 80 degrees C. The pressure of F-113 does not change the property of the polymer manufactured, or the stability of emulsified liquid acquired. If there is no chain transfer activity and the monomer to be used is dissolved well, other full ORUKA-Bonn solvents can be used for the same function.

[0020] Generally therefore, a bridge is constructed over the Fluor elastic body manufactured by this approach by the free radical method. The constituent which can be hardened comes to contain the peroxide which generates a free radical in a polymer and curing temperature. The JIARUKIRUPA-oxide decomposed at the temperature of 50 degrees C or more is suitable especially when a constituent should be processed with temperature rising before the hardening. Probably, in many cases, it will be suitable to use the G tert BUCHIRUPA-oxide which the 3rd class carbon **** combines with peroxy oxygen. In this kind of most useful peroxide, it is 2 and 5-dimethyl. - 2, 5-JI (tert butylperoxy) hexyne - They are 3 and 2, the 5-dimethyl -2, and 5-JI (tert butylperoxy) hexane. Other peroxides can be chosen from compounds, such as dicumyl peroxide, dibenzo IRUPA-oxide, tert BUCHIRUPA-benzoate, and JI [1 and 3-dimethyl-3-(tert-butyl peroxide) butyl] carbonate.

[0021] Other matter indispensable to crosslinking reaction is ***** which consist of a polyunsaturated compound which has two incomes with this peroxide and can give useful hardening. An agent can add these bridge formation 0.5 to 10% of a copolymer content in a desirable amount equal to about 1 - 7 % of the weight. and One of the following compounds Or : with sufficient ***** more than at it triaryl SHIANURE-TO; -- triallyl isocyanurate; -- tris ; (Diaryl amine-s-triazine) Triaryl phosphite; N and N-diaryl acrylamide; hexa ant RUHOSU foramide; -- N, N, N', and N'-tetra-allyl compound tetra-phthalamide; -- N, N, N', and N'-tetra-allyl compound chestnut amide; TORIBI nil isocyanurate; -- 2 and 4 -- 6-TORIBI nil methyl trisiloxane; Tori (5-norbornene-2-methylene) SHIANURE-TO etc. Especially a useful thing is triallyl isocyanurate.

[0022] not necessarily required at any time -- although kicked -- under a polymerization -- or the metallic compounds chosen from a divalent metallic oxide or a divalent divalent metal

hydroxide before hardening may be added to the Fluor elastic body. These metallic compounds contain magnesium, calcium, a leaden oxide, and a calcium hydroxide.

[0023] The Fluor elastic body can also contain a bulking agent, for example, carbon black, clay, a usual silica, and usual talc, and can use other bulking agents, a pigment, an anti-oxidant, a stabilizer, etc. Especially the thing that you add carbon black to the Fluor elastic body, and is made to increase the modulus is advantageous. It is usually used in the amount of the five to 50 section per Fluor elastic body 100 section, and the amount used is determined from the degree of hardness expected from the particle size and the hardening constituent of carbon black.

[0024] The Fluor elastic body constituent which can be hardened with the peroxide of this invention can be easily processed into the usual mill approach list by the internal-mixer method. It may be processed by extrusion and the injection-molding method. They have excellent resistance to organic and an inorganic base, and are useful to manufacture of an O ring, a shaft seal, and other mold goods. The following example illustrates the suitable example of this invention.

[0025]

[Example]

[0026]

[Example 1] The 4000ml autoclave made from stainless steel was deaerated, it purged with nitrogen, and the deionization and 2800ml of deoxidation water which subsequently dissolved 5.6g (FC-143, 3M company) of par Fluor octanoic-acid ammonium surface active agents were prepared. Subsequently, :TFE37 mol % and PMVE63 mol % which is the "initiation monomer" mixture which has the following presentation, and pressurized the reactor to abbreviation 0.2MPa. Subsequently, the autoclave was deaerated up to about 0.03 MPa(s). This application of pressure and deaeration were repeated twice [further]. Subsequently, it heated to 80 degrees C, agitating an autoclave by 600rpm. It pressurized to 2.66MPa(s) with the "initiation monomer" mixture which mentioned the autoclave above. In order to make a polymerization start, 10ml of APS water solutions was taught to the autoclave 1%. The pressure of an autoclave fell to about 2.63 MPa(s) after about 20 minutes. At this event, he is 1, 1, and 2-Tori Krol. - 1 and 4-jaw dopa-Fluor butane 3.6g dissolved in 1, 2, and 2-Tori Fluor ethane 36ml was added. Among the process of a polymerization, "supplement monomer" mixture was added regularly and the autoclave was maintained to the pressure of about 2.62 MPa(s). : with the following presentation in this "supplement monomer" mixture -- TFE45 mol %, ethylene 28 mol %, and PMVE27 mol %. 10ml of APS solutions was further added 1% after the reaction time of 2 hours. The polymerization was continued on the whole for 15 hours, and 667g of "supplement monomer" mixture was added at this period.

[0027] The partial saturation monomer was made to emit from an autoclave, and polymer dispersion liquid were put into the bottle of large polyethylene. pH of dispersion liquid is 3.2 and it contained 20.1% of solid-states. The Fluor elastic body was isolated from these dispersion liquid by coagulation in an aluminium-potassium-sulfate solution. The solidified polymer was made to sediment and, subsequently to filtration, therefore, it dissociated from supernatant liquor. Subsequently, therefore, the polymer was washed 3 times to carry out

high-speed churning in a large mixer, and this washed polymer was carried out the ** exception. Finally ***** crumb (crumb) was dried all over the at least 40-hour 70-degree C vacuum furnace. The polymer collected after desiccation is 645g, and is *****.

[0028] The presentation of this Fluor elastic body is as follows, and is *****: TFE 43.7 mol %, ethylene 23.9 mol %, and PMVE 32.4 mol %. The polymer contained 0.25% of iodine. Mooney viscosity ML-10 measured at 121 degrees C are 19.0, and they are *****. Therefore it is decided that it will be a differential **** calorimeter (DSC), it is -20 degrees C, and glass transition temperature is *****.

[0029] : which determined the hardening property of this polymer as following -- the Fluor elastic body constituent was mixed on RUPERUKO (Luperco) 101-XL(1 and 5-di-tert-butyl peroxide hexane 45% and 55% of inactive bulking agents) 3phr (section per rubber 100 section), triallyl isocyanurate 4phr and carbon black MT(N990) 25phr, and 2 roll rubber mill. This mixture was opened on the sheet with a thickness of about 1.8mm from the mill. The about 75x150mm piece of an angle of this sheet raw material was fabricated at 160 degrees C under application of pressure during the press for 10 minutes. Subsequently, 2 hours carried out annealing of the sheet hardened with this press all over the 180-degree C furnace before the trial. The pellet for the decision of a compression set was manufactured similarly. subsequently, stress-strainability -- ASTM D-412 -- therefore, it determined. According to ASTM D-2084, the amplitude disk rheometer (ODR) determined the hardening property in setting-time 30 minutes and, and the temperature of 160 degrees C. A result is shown in Table I.

[0030] The example 1 was repeated except having only pressurized the example of contrast A reactor to 1.38MPa(s) with "initiation monomer" mixture. Subsequently, 10ml of APS initiator solutions was added 1%. The iodide solution was added and the reaction was advanced on the whole for 13.5 hours. It added 60 moreml of 10ml of APS solutions at a time 1% in this period. 42g passes for having reacted and "supplement monomer" mixture is inside **** in the end of this period. The unreacted monomer was emitted and the product was inspected. The aquosity product contained 3.4% of solid-states, and had pH 2.4. The solidified product was washed and dried after coagulation, and 63g of viscous low-molecular-weight polymers was obtained. Analysis of this product showed that this contained 2.4% of iodine.

[0031]

[Example 2] 1, 1, 2-Tori Krol after heating a reaction mixture at 80 degrees C - The example 1 was repeated except for putting in 1, 2, and 2-Tori Fluor ethane 350ml into an autoclave with a pump. Subsequently, it pressurized to 2.07MPa(s) with the "initiation monomer" mixture which used the autoclave in the example 1. Subsequently, 10ml of APS solutions was prepared 1%, and the polymerization was made to start. Subsequently, the iodide solution was prepared, semi- per-continuum addition of the "supplement monomer" mixture was carried out, and the pressure was maintained to about 2.07 MPa(s). 667g of "supplement monomer" mixture was added on the whole during the reaction period of 16.8 hours. It added APS 10ml 2 times at a time 1% at the same period. For aquosity dispersion liquid after emitting an unreacted monomer, it is ** and ** that pH is 2.6, including 20.3% of solid-states. These dispersion liquid were made to solidify, and it washed and dried so that in an example 1 for the separated

polymer. This dry polymer is :TFE48.6 mol % with those with 645g, and the presentation like a degree, ethylene 21.9 mol %, and PMVE29.5 mol %. Mooney viscosity ML-10 measured at 121 degrees C are 24.0, and they are *****.

[0032] This experiment was repeated 5 times and the product of six batches was mixed together. The mixed product had TFE47.9 mol %, ethylene 22.2 mol %, and PMVE29.9 mol% of presentation. The Mooney viscosity measured at 121 degrees C is 25, and is *****.

[0033] This mixture was kneaded with the curing agent and it was estimated that that physical property was described in the example 1. Data are shown in a table 1.

[0034] Barrel temperature controlled the 100t rutil (Rutil) 6020 mold round trip (reciprocating) screw injection molding machine equipped with :alignment shaft-seal mould which evaluated the working characteristic of mixture as follows so that 183 degrees C and the setting time were for 30 seconds for the temperature of 60 degrees C and a mold. The polymer has been processed very easily. The evidence that adhesion in mold release and a metal insert is good, and the mold became dirty is inside ****.

[0035]

[Example 3]

"initiation monomer" mixture -- following presentation: -- the conditions of an example 1 were repeated except having TFE79 mol % and propylene 21 mol %. "Supplement monomer" mixture had TFE55 mol % and propylene 45 mol% of presentation. After pressurizing an autoclave to 2.62MPa(s) with "initiation monomer" mixture, 20ml of APS solutions was added 1%. Subsequently, after decreasing a pressure to 2.59MPa(s), the Jo ghost compound solution was added. Therefore, the pressure was maintained to addition of "supplement monomer" mixture at 2.62MPa(s). It was made to react for 20.5 hours and 355g "supplement monomer" mixture was added in the whole quantity at this period. Moreover, it added 50 moreml of 10ml of APS solutions at a time 1%. Including 12% of solid-states, pH is 2.8 and polymer dispersion liquid are *****. It is ***** as the coagulation, washing, and desiccation of a product were described in the example 1. TFE / 350g of propylene copolymer rubber whose presentations are TFE55 mol % and propylene 45 mol % were obtained in the whole quantity. Mooney viscosity ML-10 which this iodine content is 0.49% and were measured at 121 degrees C are 16.0, and they are *****. Glass transition temperature is -5 degrees C, and is *****.

[0036] It determines to have described the physical property of the copolymer kneaded and stiffened in the example 1, and data are shown in a table 1.

[0037]

[Example 4]

"supplement monomer" mixture -- following presentation: -- the conditions of an example 1 were repeated except having TFE44 mol %, propylene 29 mol %, and PMVE27 mol %. Therefore, the polymerization was started to addition of an APS solution 1%. The Jo ghost solution was added, "supplement monomer" mixture was prepared, and the pressure of 2.62MPa(s) was maintained. The experiment was advanced in all for 9.0 hours, and 293g of "supplement monomer" mixture was made to react in all in the meantime. The APS solution was often added by ** 1% during the reaction at the 3 time of every 10ml 3 more times and

abbreviation. Including 7.4% of solid-states, pH is 3.3 and the obtained dispersion liquid are *****. As the solidified polymer was described in the example 1, it filtered, washed and dried. 190g of Fluor elastic bodies which, as a result, have near presentation TFE44 mol %, propylene 29 mol %, and PMVE27 mol % was obtained. An iodine content is 0.61% and is *****. Mooney viscosity ML-10 measured at 121 degrees C are 2.0, and they are *****. Glass transition temperature is -6 degrees C, and is *****.

[0038]

[Example 5]

an "initiation monomer" and "supplement monomer" mixture -- respectively -- following presentation: -- the conditions of an example 1 were repeated TFE48 mol % and propylene 18 mol% except having VF2 34-mol % and TFE50 mol %, propylene 30 mol %, and VF2 20-mol %. Therefore, the polymerization was started to add 30ml of an APS solution 1%. The polymerization was performed for 30 hours, 415g of "supplement monomer" mixture was added in the meantime, and the pressure was maintained to 2.76MPa(s). It added 10 moreml of APS solutions at a time every 3 hours 1% during this polymerization experiment. Including 12.3% of solid-states, pH is 2.5 and polymerization dispersion liquid are *****. As 500ml part of dispersion liquid was described in the example 1, it made solidify, washed and dried. The obtained desiccation polymer is 62% and contained 0.49% of iodine. Mooney viscosity ML-10 measured at 121 degrees C are 4.0, and they are *****. Moreover, glass transition temperature is -5 degrees C, and is *****.

[0039]

[A table 1]

表 1

| 実施例 | 1 | 2 | 3 |
|-----------------------|------|------|------|
| ムーニー・スコッチ (121°C) | | | |
| 粘度 | 8.0 | 11.0 | 18.2 |
| 10単位上昇するまでの時間、分 | >30 | >30 | >30 |
| ODR、160°C | | | |
| M _L 、ジュール | 0.24 | - | 0.57 |
| M _H 、ジュール | 5.2 | - | 4.5 |
| t _{0.2} 、分 | 2.5 | 2.0 | 2.2 |
| t _{0.90} 、分 | 9.6 | 8.5 | 11.0 |
| 引張り性 | | | |
| M ₁₀₀ 、MPa | 5.7 | 7.6 | 7.8 |
| T _B 、MPa | 14.0 | 17.2 | 14.4 |
| E _B 、% | 190 | 193 | 230 |
| 圧縮固定、% | | | |
| (ペレット200°C/70時間) | 36 | 36 | 57 |

[0040] The description and mode of this invention are as follows.

[0041] the tetrafluoroethylene as 1.1 comonomers -- the (a) propylene, the (b) propylene, fluoridation vinylidene, (c) C2 - 3 hydrocarbon olefin and one sort, or par Fluor beyond it (Fluor elastic body which can be hardened with a peroxide by the basicity-proof which has the improved workability which comes to contain the polymer chain which copolymerizes with the monomeric unit chosen from the group of alkyl vinyl ether **, and has, and has an end iodine radical.)

[0042] 2. Fluor elastic body of the above 1 with which end iodine radical is introduced from compound of formula RI 2 (R is alkylene group of carbon number 3, saturation par full ORUKA-Bonn beyond it, or KURORUPA-full ORUKA-Bonn, and at least three carbon atoms isolate iodine radical among formula).

[0043] 3. The above 1 whose Fluor elastic body comes to contain unit which tetrafluoroethylene and propylene copolymerized by mole ratio of 45-70/30, or 2 Fluor elastic bodies. [55-30]

4. The above 1 whose Fluor elastic body comes to contain unit which tetrafluoroethylene and

propylene copolymerized by mole ratio of 45-60/40, or 2 Fluor elastic bodies. [55-40]

5. The above 1 whose Fluor elastic body comes to contain unit which tetrafluoroethylene, propylene, and fluoridation vinylidene copolymerized by mole ratio of 5-65/40 / 40, respectively, or 2 Fluor elastic bodies. [5-40] [5-40]

[0044] 6. The above 1 whose Fluor elastic body comes to contain unit which tetrafluoroethylene, propylene, and fluoridation vinylidene copolymerized by mole ratio of 30-60/35 / 35, respectively, or 2 Fluor elastic bodies. [20-35] [10-35]

[0045] 7. The above 1 whose Fluor elastic body comes to contain unit which one sort which has tetrafluoroethylene, ethylene, and formula $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ (inside of formula and n are 0-5), par Fluor beyond it (alkyl vinyl ether), or par Fluor (alkoxy alkyl vinyl ether) copolymerized by mole ratio of 32-60/40 / 40, or 2 Fluor elastic bodies. [10-40] [20-40]

[0046] 8. Fluor elastic body of the above 7 whose par Fluor (alkyl vinyl ether) is par Fluor (methyl vinyl ether).

[0047] 9.(a) Tetrafluoroethylene and propylene, (b) tetrafluoroethylene, A propylene and fluoridation vinylidene, or (c) tetrafluoroethylene, Come to contain carrying out copolymerization of ethylene and one sort, or par Fluor beyond it (alkyl vinyl ether). However, this copolymerization is performed to the bottom of existence of the compound of a formula RI 2, and, in addition, the inside R of a formula is the alkylene group of a carbon number 3, saturation par full ORUKA-Bonn beyond it, or KURORUPA-full ORUKA-Bonn. Moreover, the manufacture approach of the Fluor elastic body which at least three carbon atoms can harden with a peroxide by the basicity-proof which isolates an iodine radical and performs this polymerization further at the amount body pressure of single of about 1.7 or more MPas, and the temperature of about 25-100 degrees C, and which has the improved workability.

[0048] 10. The approach of the above 9 that the Fluor elastic body comes to contain the unit which tetrafluoroethylene and a propylene copolymerized by the mole ratio of 45-70/30. [55-30]

[0049] 11. The approach of the above 9 that the Fluor elastic body comes to contain the unit which tetrafluoroethylene and a propylene copolymerized by the mole ratio of 45-60/40. [55-40]

[0050] 12. The approach of the above 9 that the Fluor elastic body comes to contain the unit which tetrafluoroethylene, a propylene, and fluoridation vinylidene copolymerized by the mole ratio of 5-65/40 / 40, respectively. [5-40] [5-40]

[0051] 13. The approach of the above 9 that the Fluor elastic body comes to contain the unit which tetrafluoroethylene, a propylene, and fluoridation vinylidene copolymerized by the mole ratio of 30-60/35 / 35, respectively. [20-35] [10-35]

[0052] 14. The approach of the above 9 that the Fluor elastic body comes to contain the unit which one sort which has tetrafluoroethylene, ethylene, and formula $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ (the inside of a formula and n are 0-5), par Fluor beyond it (alkyl vinyl ether), or par Fluor (alkoxy alkyl vinyl ether) copolymerized by the mole ratio of 32-60/40 / 40. [10-40] [20-40]

[0053] 15. The approach of the above 14 that par Fluor (alkyl vinyl ether) is par Fluor (methyl vinyl ether).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the tetrafluoroethylene as one comonomer -- the (a) propylene, the (b) propylene, fluoridation vinylidene, (c) C2 - 3 hydrocarbon olefin and one sort, or par Fluor beyond it (Fluor elastic body which can be hardened with a peroxide by the basicity-proof which has the improved workability which comes to contain the polymer chain which copolymerizes with the monomeric unit chosen from the group of alkyl vinyl ether **, and has, and has an end iodine radical.)

[Claim 2] (a) Tetrafluoroethylene and a propylene, (b) tetrafluoroethylene, A propylene and fluoridation vinylidene, or (c) tetrafluoroethylene, Come to contain carrying out copolymerization of ethylene and one sort, or par Fluor beyond it (alkyl vinyl ether). However, this copolymerization is performed to the bottom of existence of the compound of a formula RI 2, and, in addition, the inside R of a formula is the alkylene group of a carbon number 3, saturation par full ORUKA-Bonn beyond it, or KURORUPA-full ORUKA-Bonn. Moreover, the manufacture approach of the Fluor elastic body which at least three carbon atoms can harden with a peroxide by the basicity-proof which isolates an iodine radical and performs this polymerization further at the amount body pressure of single of about 1.7 or more MPas, and the temperature of about 25-100 degrees C, and which has the improved workability.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-222130

(43)Date of publication of application : 31.08.1993

(51)Int.Cl.

C08F214/26
C08J 3/24
C08J 5/00
// C08L 27:18

(21)Application number : 03-053717

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 27.02.1991

(72)Inventor : CARLSON DANA P

(30)Priority

Priority number : 90 488094 Priority date : 01.03.1990 Priority country : US

(54) FLUOROELASTOMER AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a base-resistant fluoroelastomeric copolymer of tetrafluoroethylene with improved processability which can easily be crosslinked with a peroxide without using an expensive curable monomer or a preliminary treatment step.

CONSTITUTION: A base-resistant, peroxide-curable fluoroelastomer with improved processability comprises a polymeric chain having tetrafluoroethylene as a comonomer copolymerized with monomer units selected from the group of (a) propylene, (b) propylene and vinylidene fluoride and (c) a 2-3C hydrocarbon olefin and one or more perfluoro(alkyl vinyl ethers), the polymeric chains having terminal iodo-groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3103386

[Date of registration] 25.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-222130

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

| (51)Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|---------|----------|-----|--------|
| C 0 8 F 214/26 | M K Q | 9166-4 J | | |
| C 0 8 J 3/24 | C E W Z | 9268-4 F | | |
| 5/00 | C E W | 9267-4 F | | |
| // C 0 8 L 27:18 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

| | | | |
|-------------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平3-53717 | (71)出願人 | 590005357 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 1007 |
| (22)出願日 | 平成3年(1991)2月27日 | (72)発明者 | ダイナ・ピーター・カールソン アメリカ合衆国ペンシルベニア州19317チ ヤッズフォード・ブルックレイン13 |
| (31)優先権主張番号 | 4 8 8 0 9 4 | (74)代理人 | 弁理士 小田島 平吉 (外1名) |
| (32)優先日 | 1990年3月1日 | | |
| (33)優先権主張国 | 米国 (US) | | |

(54)【発明の名称】 フルオール弾性体及びその製造法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 改良された加工性を有し且つ高価な硬化点単量体又は予備処理工程を用いなくて過酸化物により容易に架橋されるテトラフルオールエチレンの耐塩基性フルオール弾性体共重合体を提供し且つ該共重合体の改良された製造法を提供する。

【構成】 1つの共単量体としてのテトラフルオールエチレンを、(a)プロピレン、(b)プロピレン及び弗化ビニリデン、及び(c)C₂、炭化水素オレフィン及び1種又はそれ以上のパーフルオール(アルキルビニルエーテル、の群から選択される単量体単位と共重合して有し且つ末端ヨード基を有する重合体鎖を含んでなる改良された加工性を有する耐塩基性で過酸化物により硬化するフルオール弾性体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1つの共単量体としてのテトラフルオルエチレンを、(a) プロピレン、(b) プロピレン及び弗化ビニリデン、及び(c) $C_2 \sim$ 炭化水素オレフィン及び1種又はそれ以上のパーフルオル(アルキルビニルエーテル、の群から選択される単量体単位と共重合して有し且つ末端ヨード基を有する重合体鎖を含んでなる改良された加工性を有する耐塩基性で過酸化化物により硬化しうるフルオル弾性体。

【請求項2】 (a) テトラフルオルエチレン及びプロピレン、(b) テトラフルオルエチレン、プロピレン、及び弗化ビニリデン、又は(c) テトラフルオルエチレン、エチレン、及び1種又はそれ以上のパーフルオル(アルキルビニルエーテル)を共重合させることを含んでなる、但し該共重合を式R I₁の化合物の存在下に行い、なお式中Rは炭素数3又はそれ以上の飽和パーフルオルカーボン又はクロルパーフルオルカーボンのアルキレン基であり、また少くとも3つの炭素原子がヨード基を隔離し、更に該重合を約1.7 MPa以上の単量体圧及び約25〜100℃の温度で行う、改良された加工性を有する耐塩基性で過酸化化物により硬化しうるフルオル弾性体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、塩基の攻撃に耐性のあるテトラフルオルエチレン共重合体に基づくフルオル弾性体に関する。

【0002】 弗化ビニリデンに基づくフルオル弾性体共重合体、例えばヘキサフルオルプロピレン及び随時テトラフルオルエチレンとの共重合体は、異常なほど高い化学的、熱的、及び酸化的安定性を有する良く知られた市販の材料である。これはジアミンを用いることにより或いはポリヒドロキシ化合物を相間移動剤例えば四級アンモニウム又はホスホニウム塩及び金属水酸化物と組合せることにより容易に架橋される。これらの架橋過程は、弗化ビニリデン含有重合体が元素塩基の攻撃に対して敏感であるから進行する。しかしながら、この塩基の攻撃に対する感受性は、そのようなフルオル弾性体の有用性を、高耐塩基性を必要としない用途に制限する。同様にアポセカー(Apotheker)及びクルシツク(Krusic)の米国特許第4,035,565号に記述されるように過酸化

化物と反応する硬化点単量体も含有する弗化ビニリデンに基づく過酸化化物で硬化しうるフルオル弾性体も同様に塩基性物質に対して反応する。事実耐塩基性が要求される、例えば攻撃的な油を用いる内燃機関のOリング及びシャフトのシール材及び油井戸の用途のような多くの用途が存在する。

【0003】 これらの用途に対して、弗化ビニリデンを全然含まず(又は存在しても少量だけである)且つテトラフルオルエチレンに基づく特別な目的の、耐塩基性で過酸化化物により硬化しうるフルオル弾性体が開発され

た。そのようなフルオル弾性体はラジカル反応性を生じさせるために、特別な硬化点単量体の導入、或いは過酸化化物による硬化に先立つ処理のいずれかを必要とする。即ちテトラフルオルエチレンとプロピレンの共重合体は公知であるが、過酸化化物による硬化を容易にするために不飽和を生じさせる硬化点(米国特許第3,467,635号)又は熱処理(米国特許第4,148,982号)を必要とし、そしてしばしば加工が困難である。テトラフルオルエチレン、エチレン、パーフルオルアルキルパーフルオルビニルエーテル及び硬化点単量体のランダム重合体は米国特許第4,694,045号に記述されている。米国特許第3,859,259号及び特公昭60-19325号は、塩基に対する反応性が上述した高弗素化された重合体ほど深刻でないように、弗化ビニリデン共単量体も低濃度(5〜30モル%)で含有するテトラフルオルエチレン及びプロピレンの共重合体を記述している。過酸化化物による硬化性を促進するためには、この重合体の予じめの熱処理が必要である(米国特許第4,243,770号)。

【0004】 タテモト(Tatemoto)らの米国特許第4,243,770号は、式R I_n(式中Rは炭素数1〜8のパーフルオルカーボン又はクロルフルオルカーボン残基であり、そしてnは1又は2である)を有する連鎖移動剤の存在下における乳化共重合で製造される弗化ビニリデン含有のフルオル弾性体の製造法を記述している。この重合体は重合体分子の一方又は両端にヨード基を含み、過酸化化物及び架橋共剤で架橋できる。

【0005】 本発明の目的は、改良された加工性を有し且つ高価な硬化点単量体又は予備処理工程を用いずに過酸化化物により容易に架橋されるテトラフルオルエチレンの耐塩基性フルオル弾性体共重合体を提供し且つ該共重合体の改良された製造法を提供することである。

【0006】 本発明によれば、共単量体としてのテトラフルオルエチレン(TFE)を、(a) テトラフルオルエチレンの濃度を45〜70モル%としてプロピレン、(b) TFE/プロピレン/VF₂のモル比を5〜85/5〜40/5〜40としてプロピレン及び弗化ビニリデン(VF₂)、及びTFE/オレフィン/エーテルのモル比を32〜60/10〜40/20〜40としてC₂〜炭化水素オレフィン及び式CF₂=CFO(CF₂)_nCF₂(但しnは0〜5)を有する1種又はそれ以上のビニルエーテル、からなる群から選択される単量体単位と共重合して有する重合体鎖を含んでなる、但し該共重合体鎖がラジカル触媒による乳化重合中に式R I₁(式中、Rは炭素数3又はそれ以上の飽和パーフルオルカーボン又はクロルパーフルオルカーボンのアルキレン基であり、そして少くとも3つの炭素原子がヨード基を隔離する)の化合物から遊離される末端ヨード基を有し；該重合を約1.7 MPa以上、好ましくは約2.0 MPa以上の単量体圧及び約25〜100℃、好ましくは約70

～90℃の温度において、準回分式重合条件下に行なう、改良された加工性を有する耐塩基性の過酸化化物で架橋しうるフルオル弾性体が提供される。

【0007】本発明の耐塩基性の過酸化化物で硬化しうるフルオル弾性体は重合体鎖の末端炭素原子にヨウ素原子の結合した分子鎖からなる。これらの構造は、記述する条件に従い、ヨウ素含有分子R1、(式中、Rは炭素数3又はそれ以上の飽和パーフルオルカーボン又はクロルパーフルオルカーボンアルキレン基であり、そして該ヨード基の間には少くとも3つの炭素原子が存在する)の存在下にラジカル触媒乳化重合を行なうことによつて得られる。ラジカル重合条件下において、ヨード化合物は連鎖移動剤として働き、不安定なヨウ素含有鎖端が生成し且つヨード化合物のアルキル残基が重合体鎖の他端に結合するテロメリ重合反応に帰結する。ヨード化合物が2つのヨード基を有する場合、フルオル弾性体鎖は各末端位にヨード基を有するであろう。

【0008】使用されるヨード化合物は、生成する重合体分子中に完全に導入される。得られるヨード末端重合体分子は、ヨウ素が前後に移動するにつれて重合体の生長が鎖から鎖へ動く「リビング重合体」である。本方法によつて製造される重合体は典型的には特に押出し及び射出成形において所望の加工特性に寄与するMw/Mnが2以下の狭い分子量分布を有する。

【0009】重合体中のヨウ素の濃度は、0.1～1.0重量%、好ましくは0.1～0.5重量%の範囲に入り、共重合体生成物の分子量に依存しよう。ヨウ素含量の下限は、凡そ容易な加工に適当な重合体粘度の実用上の上限に、また許容しうる重合体の性質が得られる最低の硬化状態に相当する。ヨウ素含量の上限は、凡そ重合体が、典型的な弾性体加工装置で成功裏に処理できる重合体粘度の実用上の下限に相当する。またヨウ素含量の上限は、満足しうる加硫物の性質を与える最大の硬化状態にも相当する。

【0010】ヨウ素含有化合物は、1,3-ジヨードパーフルオル-n-プロパン、1,4-ジヨードパーフルオル-n-ブタン、1,3-ジヨード-2-クロルパーフルオル-n-プロパン、1,5-ジヨード-2,4-ジクロルパーフルオル-n-ペンタン、1,6-ジヨードパーフルオル-n-ヘキサン、1,8-ジヨードパーフルオル-n-オクタン、1,12-ジヨードパーフルオルドデカン、1,16-ジヨードパーフルオルヘキサデカン、1,3-ジ(ヨードジフルオルメチル)パーフルオルシクロブタン、及び同業者には公知の他のものによつて例示しうる。好適なヨウ素含有化合物は1,4-ジヨード-n-パーフルオルブタンである。

【0011】本発明の新規な耐塩基性フルオル弾性体はテトラフルオルエチレンとある種の共重合しうる共単量体の共重合体である。1つの有用な具体例において、

(a) フルオル弾性体は、テトラフルオルエチレン単位

を45～70モル%、好ましくは45～60モル%で有するテトラフルオルエチレン及びプロピレンの共重合体である。

【0012】他の具体例において、(b) フルオル弾性体は、それぞれ相対比5～65/5～40/5～40モル%、好ましくは30～60/20～35/10～35モル%で存在するテトラフルオルエチレン、プロピレン、及び弗化ビニリデンの共重合単位を含む。

【0013】更に有用な具体例において、(c) フルオル弾性体は、TFE 32～60モル%、エチレン又はプロピレン単位10～40、好ましくは10～30モル%、及び式 $CF_2=CF_2O(CF_2)_nCF_2$ 、(但し、 $n=0\sim5$)のパーフルオル(アルキルビニルエーテル)単位20～40モル%、好ましくは25～40モル%を含有しよう。好適なパーフルオル(アルキルビニルエーテル)は本明細書においてPMVEとして言及されるパーフルオル(メチルビニルエーテル)である。その理由はこれがより容易に重合して高分子量のフルオル弾性体を製造しうるからである。他の代表的なパーフルオル(アルキルビニルエーテル)は参考文献として引用される米国特許第4,694,045号に開示されている。低ガラス転移温度のフルオル弾性体を得るために、パーフルオル(アルキルビニルエーテル)単位の代りに5モル%までのパーフルオル(アルコキシアルキルビニルエーテル)単位を用いることができ、従つて本明細書で用いる如き「パーフルオル(アルキルビニルエーテル)」とは、約モル%までの少量でパーフルオル(アルコキシアルキルビニルエーテル)も含有する単量体を包含することが意図される。アルコキシ基及びアルキル基の各が炭素数1～5を有する代表的なパーフルオル(アルコキシアルキルビニルエーテル)は米国特許第4,694,045号に開示され、これは本明細書に参考文献として引用される。

【0014】本発明の重合体は、ヨウ化物連鎖移動剤と開始剤のモル比が約2/1～20/1、好ましくは約5/1～20/1の範囲にある準回分式の乳化重合法を用いて製造される。より高い比は必ずしも必要ないが、重合速度が商業的な重要性に対して低すぎるから实际的でない。より低い比は、良好な加硫性に対して少なすぎるヨウ素末端基の重合体を与える。またヨウ化物と開始剤の低比は、広い分子量分布の重合体を与え、貧弱な加工特性をもたらす。重合に添加されるヨウ化物試剤の量は所望の分子量並びに生成する重合体の量に依存しよう。本発明の重合体の場合、重合体中のヨウ素濃度は約0.1～1.0重量%、好ましくは約0.1～0.5重量%の範囲で変化しうる。水性分散液中の重合体の量は変化させうるが、固体約5～30% (好ましくは15～25%)の範囲にあるべきである。この量以下では、重合体は分散液から回収するのが困難である。この好適な範囲以上では、オートクレーブ中での凝集が起こり、不均質

な重合体生成物に至る。それ故にオートクレーブに仕込まれるヨウ化物試剤の量はこれらの2つのことを考慮して決定されよう。

【0015】本発明の連鎖移動重合に対する開始剤は、通常のフルオル弾性体重合に用いるものと同じである。これらは有機及び無機過酸化物並びにアゾ化合物を含む。代表的な開始剤は過硫酸塩、過炭酸塩、過エステルなどを含む。好適な開始剤は過硫酸アンモニウム（APS）である。APSはそれ自体で或いは亜硫酸塩などのような還元剤と組合せて使用することができる。重合に添加される開始剤の量は、所望のヨウ化物／開始剤比を維持するために、仕込んだヨウ化物試剤の量で決められる。

【0016】本方法のための乳化剤の場合、長鎖フルオルカーボン酸の塩が好適である。本方法で用いる典型的なフルオルカーボン分散剤はパーフルオルオクタン酸アンモニウム（FC-143、3M社）である。必要とされる分散剤の量は用いる試剤の表面活性効果に依存する。FC-143を用いる場合、好適な量は水性仕込み物の0.2%の範囲である。

【0017】重合温度は用いる開始剤及び製造する重合体の性質に依存して約25～100℃で変化させることができる。しかしながら、APS開始剤の場合、70～90℃の温度は好適であり、そして80℃は最も好適である。いくつかの場合には、より高い温度を用いることができるが、望ましくない副反応例えば枝分れ及び単量体の再配列（例えばパーフルオルアルキルパーフルオルビニルエーテルの酸化物への転位）が起こりうる。

【0018】重合圧は約3～30g/1・時（好ましくは約5～15g/1・時）の重合速度を維持するために必要とされる単量体の蒸気圧に依存しよう。所望の速度以下において、所望の分子量を有する重合体は全然製造できず、或いは必要とされる時間が実用上長くなりすぎる。上述した重合速度より速い場合には、望ましくないカップリング反応が起こり、広い分子量分布と貧弱な加工性をもたらす。本発明の重合体の、70～90℃の好適な温度における製造は、所望の重合速度が得られる前に約2.0MPaの又はそれ以上の圧力を必要とする。

2.6～2.7MPaの範囲の圧力は好適である。低重合温度において、操作しうる単量体の蒸気圧は対応して約1.7MPa以上まで減ぜられる。これに対し、本発明の重合体の場合、温度及びヨウ化物／開始剤の比が上述した範囲内にあるならば1.4MPaの単量体圧及び80℃において殆んど又は全然重合が起こらず、一方例えば炭化水素単量体を含まない弗化ビニリデン重合体は1.4MPa及びそれより低い圧力でも容易に製造できることが発見された。

【0019】フルオルカーボン溶媒は乳化重合混合物に添加することができ、これは重合反応を行うために必要とされる圧力をいくらか低下させる。例えば重合体混合

物に水性仕込み物の約10～20重量%で添加される1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフルオルエタン（F-113）は、80℃において約0.6～0.7MPaの混合物の蒸気圧をいくらか低下させる。F-113の圧力は、製造される重合体の性質又は得られる乳化液の安定性を変化させない。連鎖移動活性がなく且つ用いる単量体を良く溶解するならば、他のフルオルカーボン溶媒も同一の機能のために使用することができる。

【0020】本方法で製造されるフルオル弾性体は一般に遊離基法によつて架橋される。硬化しうる組成物は重合体及び硬化温度で遊離基を発生する過酸化物を含んでなる。50℃以上の温度で分解するジアルキルパーオキサイドは、組成物をその硬化前に昇温度で処理すべき場合に特に好適である。多くの場合、3級炭素原素がパーオキシ酸素に結合するジ-tertブチルパーオキサイドを用いることは好適であろう。この種の最も有用な過酸化物の中には、2,5-ジメチル-2,5-ジ（tertブチルパーオキシ）ヘキシン-3及び2,5-ジメチル-2,5-ジ（tertブチルパーオキシ）ヘキサンである。他の過酸化物は、ジクミルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、tertブチルパーベンゾエート、ジ[1,3-ジメチル-3-（tertブチルパーオキシ）ブチル]カーボネートなどのような化合物から選択することができる。

【0021】架橋反応に必要な他の物質は、該過酸化物と共働して有用な硬化を与えうる多不飽和化合物からなる共試剤である。これらの架橋共試剤は共重合体含量の0.5～10%、好ましくは約1～7重量%に等しい量で添加することができ、そして次の化合物の1つ又はそれ以上であつてよい：トリアリルシアヌレート；トリアリルイソシアヌレート；トリス（ジアリルアミン-s-トリアジン）；トリアリルホスファイト；N,N-ジアリルアクリルアミド；ヘキサアリルホスホルアミド；N,N,N',N'-テトラアリルテトラフタラミド；N,N,N',N'-テトラアリルマロンアミド；トリビニルイソシアヌレート；2,4,6-トリビニルメチルトリシロキサン；トリ（5-ノルボルネン-2-メチレン）シアヌレートなど。特に有用なものはトリアリルイソシアヌレートである。

【0022】随時、必ずしも必要でないけれど、重合中に又は硬化前に2価の金属酸化物又は2価の金属水酸化物から選択される金属化合物をフルオル弾性体に添加してもよい。これらの金属化合物はマグネシウム、カルシウム及び鉛の酸化物、そして水酸化カルシウムを含む。

【0023】フルオル弾性体は通常の充填剤例えばカーボンブラック、粘土、シリカ及びタルクも含有することができ、他の充填剤、顔料、抗酸化剤、安定剤なども使用しうる。カーボンブラックをフルオル弾性体に添加してそのモジュラスを増加させることは特に有利である。

50 普通フルオル弾性体100部当り5～50部の量で使用

され、その使用量はカーボンブラックの粒径及び硬化組成物に期待する硬度から決定される。

【0024】本発明の過酸化物で硬化しうるフルオル弾性体組成物は通常のミル処理法並びに内部混合機法により容易に加工しうる。それは押出し及び射出成形法で加工してもよい。それらは、有機及び無機塩基に対して優秀な耐性を有し、オーリング、シャフト・シール及び他の成形品の製造に有用である。次の実施例は本発明の好適な具体例を例示する。

【0025】

【実施例】

【0026】

【実施例1】4000mlのステンレス鋼製オートクレーブを脱気し、窒素でバージし、次いでパーフルオルオクタン酸アンモニウム表面活性剤（FC-143、3M社）5.6gを溶解した脱イオン、脱酸素水2800mlを仕込んだ。次いで反応器を次の組成を有する「開始単量体」混合物で約0.2MPaまで加圧した：TFE 37モル%及びPMVE 63モル%。次いでオートクレーブを約0.03MPaまで脱気した。この加圧及び脱気を更に2回繰返した。次いでオートクレーブを600rpmで攪拌しながら80℃まで加熱した。オートクレーブを上述した「開始単量体」混合物で2.66MPaまで加圧した。重合を開始させるために、オートクレーブに1%APS水溶液10mlを仕込んだ。約20分後にオートクレーブの圧力は約2.63MPaに低下した。この時点で、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオルエタン36mlに溶解した1,4-ジヨードパーフルオルブタン3.6gを添加した。重合の過程中、「補充単量体」混合物を規則的に添加してオートクレーブを約2.62MPaの圧力に維持した。この「補充単量体」混合物は次の組成を有した：TFE 45モル%、エチレン 28モル%、及びPMVE 27モル%。2時間の反応時間後、1%APS溶液10mlを更に添加した。重合を全体で15時間続け、この期間に「補充単量体」混合物667gを添加した。

【0027】不飽和単量体をオートクレーブから放出させ、重合体分散液を大きいポリエチレンのビンに入れた。分散液のpHは3.2であり、それは固体20.1%を含有した。この分散液から硫酸カリウムアルミニウム溶液での凝固によりフルオル弾性体を単離した。凝固した重合体を沈降させ、次いで濾過によつて上澄液から分離した。次いで重合体を、大きい混合機中で高速攪拌することによつて3回洗浄し、この洗浄した重合体を濾別した。最後に湿ったクラム（crumb）を少くとも40時間70℃の真空炉中で乾燥した。乾燥後の回収した重合体は645gであつた。

【0028】このフルオル弾性体の組成は次の通りであつた：TFE 43.7モル%、エチレン 23.9モル%及びPMVE 32.4モル%。重合体はヨウ素0.25%を

含有した。121℃で測定したムーニー粘度ML-10は19.0であつた。ガラス転移温度は示差掃査熱量計（DSC）によつて決定して-20℃であつた。

【0029】この重合体の硬化特性を次の如く決定した：フルオル弾性体組成物を、ルベルコ（Lupercor）101-XL（1,5-ジ（*tert*-ブチルパーオキシ）ヘキサン45%及び不活性な充填剤55%）3phr（ゴム100部当りの部）、トリアリルイソシアヌレート4phr、及びカーボンブラックMT（N990）25phrと2ロールゴムミル上で混合した。この混合物をミルから厚さ約1.8mmのシートに広げた。このシート原料の約75×150mmの角片を160℃で10分間プレス中加圧下に成形した。次いでこのプレスで硬化したシートを試験前2時間の間180℃の炉中でアニーリングした。圧縮セットの決定のためのベレットを同様にして製造した。次いで応力-歪性をASTM D-412に従つて決定した。硬化特性をASTM D-2084に従い、硬化時間30分及び温度160℃において振巾ディスク・レオメータ（ODR）で決定した。結果を表1に示す。

【0030】対照例A

反応器を「開始単量体」混合物で1.38MPaまで加圧しただけである以外実施例1を繰返した。次いで1%APS開始剤溶液10mlを添加した。ヨウ化物溶液を添加し、反応を全体で13.5時間進行させた。この期間中1%APS溶液を更に60ml、10mlずつ添加した。この期間の終りに、「補充単量体」混合物は42gが反応したにすぎなかつた。未反応の単量体を放出し、生成物を検査した。水性生成物は固体3.4%を含有し、pH2.4を有した。凝固の後、凝固した生成物を洗浄及び乾燥し、粘稠な低分子量重合体63gを得た。この生成物の分析は、これがヨウ素2.4%を含むことを示した。

【0031】

【実施例2】反応混合物を80℃に加熱した後、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオルエタン350mlをポンプでオートクレーブ中に入れることを除いて実施例1を繰返した。次いでオートクレーブを、実施例1で用いた「開始単量体」混合物で2.07MPaまで加圧した。次いで1%APS溶液10mlを仕込み重合を開始させた。次いでヨウ化物溶液を仕込み、「補充単量体」混合物を連続的に添加して圧力を約2.07MPaに維持した。16.8時間の反応期間中、全体で「補充単量体」混合物667gを添加した。同一の期間に1%APSを10mlずつ2回添加した。未反応の単量体を放出した後、水性分散液は固体20.3%を含み且つpHが2.6であることがわかつた。この分散液を凝固させ、分離した重合体を実施例1における如く洗浄し且つ乾燥した。この乾燥した重合体は、645gあり、次の如き組成を有した：TFE 48.6モル%、エ

チレン21.9モル%及びPMVE29.5モル%。121℃で測定したムーニー粘度ML-10は24.0であった。

【0032】この実験を5回繰返し、6回分の生成物を一緒に混合した。一緒にした生成物はTFE47.9モル%、エチレン22.2モル%及びPMVE29.9モル%の組成を有した。121℃で測定したムーニー粘度は25であった。

【0033】この混合物を硬化剤と混練りし、その物理性を実施例1に記述したように評価した。データを表1に示す。

【0034】混合物の加工特性は次のように評価した：同調シャフト・シール・モールドを備えた100トンのルチル(Rutil)6020型往復(reciprocating)スクリュウ射出成形機を、バレル温度が60℃、型の温度が183℃、そして硬化時間が30秒間であるように制御した。重合体は非常に容易に加工できた。離型及び金属挿入物への付着は良好であり、型の汚れた証拠はなかった。

【0035】

【実施例3】

「開始単量体」混合物が次の組成：TFE79モル%及びプロピレン21モル%を有する以外実施例1の条件を繰返した。「補充単量体」混合物はTFE55モル%及びプロピレン45モル%の組成を有した。オートクレープを「開始単量体」混合物で2.62MPaまで加圧した後、1%APS溶液20mlを添加した。次いで圧力を2.59MPaまで減少した後ジヨウ化物化合物溶液を添加した。圧力は「補充単量体」混合物の添加によって2.62MPaに維持した。反応を20.5時間行わせ、この期間に全量で355gの「補充単量体」混合物を添加した。また1%APS溶液を更に50ml、10mlずつ添加した。重合体分散液は固体12%を含み、pHが2.8であった。生成物の凝固、洗浄及び乾燥を実施例1に記述したように行つた。組成がTFE55モル%及びプロピレン45モル%であるTFE/プロピレン共重合体ゴムを全量で350g得た。このヨウ素含量は0.49%であり、121℃で測定したムーニー粘度ML-10は16.0であった。ガラス転移温度は-5℃であった。

【0036】混練りし且つ硬化させた共重合体の物理性を実施例1に記述したように決定し、データを表1に示す。

【0037】

【実施例4】

「補充単量体」混合物が次の組成：TFE44モル%、プロピレン29モル%、及びPMVE27モル%を有する以外実施例1の条件を繰返した。重合を1%APS溶液の添加によって開始した。ジヨウ化物溶液を添加し、「補充単量体」混合物を仕込んで2.62MPaの圧力を維持した。実験を全部で9.0時間進行させ、この間に「補充単量体」混合物を全部で293g反応させた。反応中に1%APS溶液を10mlずつ更に3回、約3時間々隔で添加した。得られた分散液は固体7.4%を含み、pHが3.3であった。凝固した重合体を実施例1に記述したように濾過し、洗浄し、乾燥した。この結果凡その組成TFE44モル%、プロピレン29モル%、及びPMVE27モル%を有するフルオール弾性体190gを得た。ヨウ素含量は0.61%であった。121℃で測定したムーニー粘度ML-10は2.0であった。ガラス転移温度は-6℃であった。

【0038】

【実施例5】

「開始単量体」及び「補充単量体」混合物がそれぞれ次の組成：TFE48モル%、プロピレン18モル%、VF、34モル%、及びTFE5.0モル%、プロピレン30モル%、VF、20モル%を有する以外実施例1の条件を繰返した。重合を1%APS溶液の30mlを添加することによって開始した。重合を30時間行い、この間に「補充単量体」混合物415gを添加して圧力を2.76MPaに維持した。この重合実験中1%APS溶液を更に10mlずつ3時間ごとに添加した。重合分散液は固体12.3%を含み、pHが2.5であった。分散液の500ml部分を実施例1に記述したように凝固させ、洗浄し、乾燥した。得られた乾燥重合体は62%であり、ヨウ素0.49%を含有した。121℃で測定したムーニー粘度ML-10は4.0であった。またガラス転移温度は-5℃であった。

【0039】

40 【表1】

表 1

| 実施例 | 1 | 2 | 3 |
|-----------------------|------|------|------|
| ムーニー・スコッチ (121℃) | | | |
| 粘度 | 8.0 | 11.0 | 18.2 |
| 10単位上昇するまでの時間、分 | >30 | >30 | >30 |
| ODR、160℃ | | | |
| M _L 、ジュール | 0.24 | - | 0.57 |
| M _H 、ジュール | 5.2 | - | 4.5 |
| t、0.2、分 | 2.5 | 2.0 | 2.2 |
| t、90、分 | 9.6 | 8.5 | 11.0 |
| 引張り性 | | | |
| M ₁₀₀ 、MPa | 5.7 | 7.6 | 7.8 |
| T ₈ 、MPa | 14.0 | 17.2 | 14.4 |
| E ₈ 、% | 190 | 193 | 230 |
| 圧縮固定、% | | | |
| (ペレット200℃/70時間) | 36 | 36 | 57 |

【0040】本発明の特徴及び態様は以下の通りである。

【0041】1. 1つの共単量体としてのテトラフルオルエチレンを、(a) プロビレン、(b) プロビレン及び弗化ビニリデン、及び(c) C₂〜炭化水素オレフィン及び1種又はそれ以上のパーフルオル(アルキルビニルエーテル、の群から選択される単量体単位と共重合して有し且つ末端ヨード基を有する重合体鎖を含んでなる改良された加工性を有する耐塩基性で過酸化物により硬化しうるフルオル弾性体。

【0042】2. 末端ヨード基が式R I、(式中、Rは炭素数3又はそれ以上の飽和パーフルオルカーボン又はクロルパーフルオルカーボンのアルキレン基であり、そして少くとも3つの炭素原子がヨード基を隔離する)の化合物から導入される上記1のフルオル弾性体。

【0043】3. フルオル弾性体がテトラフルオルエチレンとプロビレンの共重合した単位を45〜70/55〜30のモル比で含んでなる上記1又は2のフルオル弾性体。

4. フルオル弾性体がテトラフルオルエチレンとプロビレンの共重合した単位を45〜60/55〜40のモル

30 比で含んでなる上記1又は2のフルオル弾性体。

5. フルオル弾性体がテトラフルオルエチレン、プロビレン及び弗化ビニリデンの共重合した単位をそれぞれ5〜65/5〜40/5〜40のモル比で含んでなる上記1又は2のフルオル弾性体。

【0044】6. フルオル弾性体がテトラフルオルエチレン、プロビレン及び弗化ビニリデンの共重合した単位をそれぞれ30〜60/20〜35/10〜35のモル比で含んでなる上記1又は2のフルオル弾性体。

【0045】7. フルオル弾性体がテトラフルオルエチレン、エチレン及び式CF₂=CFO(CF₂)_nCF₂、(式中、nは0〜5)を有する1種又はそれ以上のパーフルオル(アルキルビニルエーテル) 或いはパーフルオル(アルコシアルキルビニルエーテル)の共重合した単位を、32〜60/10〜40/20〜40のモル比で含んでなる上記1又は2のフルオル弾性体。

【0046】8. パーフルオル(アルキルビニルエーテル)がパーフルオル(メチルビニルエーテル)である上記7のフルオル弾性体。

【0047】9. (a) テトラフルオルエチレン及びプロビレン、(b) テトラフルオルエチレン、プロビレン

ン、及び弗化ビニリデン、又は(c)テトラフルオルエチレン、エチレン、及び1種又はそれ以上のパーフルオル(アルキルビニルエーテル)を共重合させることを含んでなる、但し該共重合を式R1₂の化合物の存在下に行い、なお式中Rは炭素数3又はそれ以上の飽和パーフルオルカーボン又はクロルパーフルオルカーボンのアルキレン基であり、また少くとも3つの炭素原子がヨード基を隔離し、更に該重合を約1.7MPa以上の単量体圧及び約25~100℃の温度で行う、改良された加工性を有する耐塩基性で過酸化物により硬化しうるフルオル弾性体の製造方法。

【0048】10. フルオル弾性体がテトラフルオルエチレンとプロピレンの共重合した単位を45~70/55~30のモル比で含んでなる上記9の方法。

【0049】11. フルオル弾性体がテトラフルオルエチレンとプロピレンの共重合した単位を45~60/55~40のモル比で含んでなる上記9の方法。

【0050】12. フルオル弾性体がテトラフルオルエ

チレン、プロピレン及び弗化ビニリデンの共重合した単位をそれぞれ5~65/5~40/5~40のモル比で含んでなる上記9の方法。

【0051】13. フルオル弾性体がテトラフルオルエチレン、プロピレン及び弗化ビニリデンの共重合した単位をそれぞれ30~60/20~35/10~35のモル比で含んでなる上記9の方法。

【0052】14. フルオル弾性体がテトラフルオルエチレン、エチレン及び式 $CF_2=CF_2(CF_2)_nCF_2$ 、(式中、nは0~5)を有する1種又はそれ以上のパーフルオル(アルキルビニルエーテル)或いはパーフルオル(アルコキシアルキルビニルエーテル)の共重合した単位を、32~80/10~40/20~40のモル比で含んでなる上記9の方法。

【0053】15. パーフルオル(アルキルビニルエーテル)がパーフルオル(メチルビニルエーテル)である上記14の方法。